

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-079811
 (43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.CI. C04B 24/26
 C08F212/14
 C08F220/06
 C08F220/10
 C08F220/28
 C08F220/38
 C08F220/54
 // C04B103:32

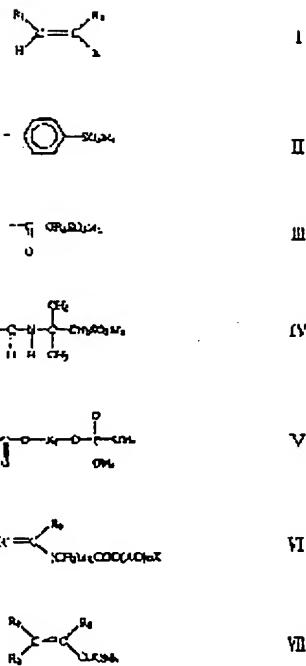
(21)Application number : 09-238169 (71)Applicant : KAO CORP
 (22)Date of filing : 03.09.1997 (72)Inventor : HAMADA DAISUKE
 SATO HARUYUKI
 KONO YOSHINAO
 UKIANA TOSHINAO
 MINOU SEIYA
 SHIBATA KENGO

(54) CONCRETE ADMIXTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a concrete admixture enabling improvement in effects for reducing the viscosity of ready-mixed concrete and for retaining the flowability of the ready-mixed concrete by copolymerizing a specific monomer with a polyalkylene glycol monoester monomer and an acrylic acid-based monomer and/or an unsaturated dicarboxylic acid-based monomer.

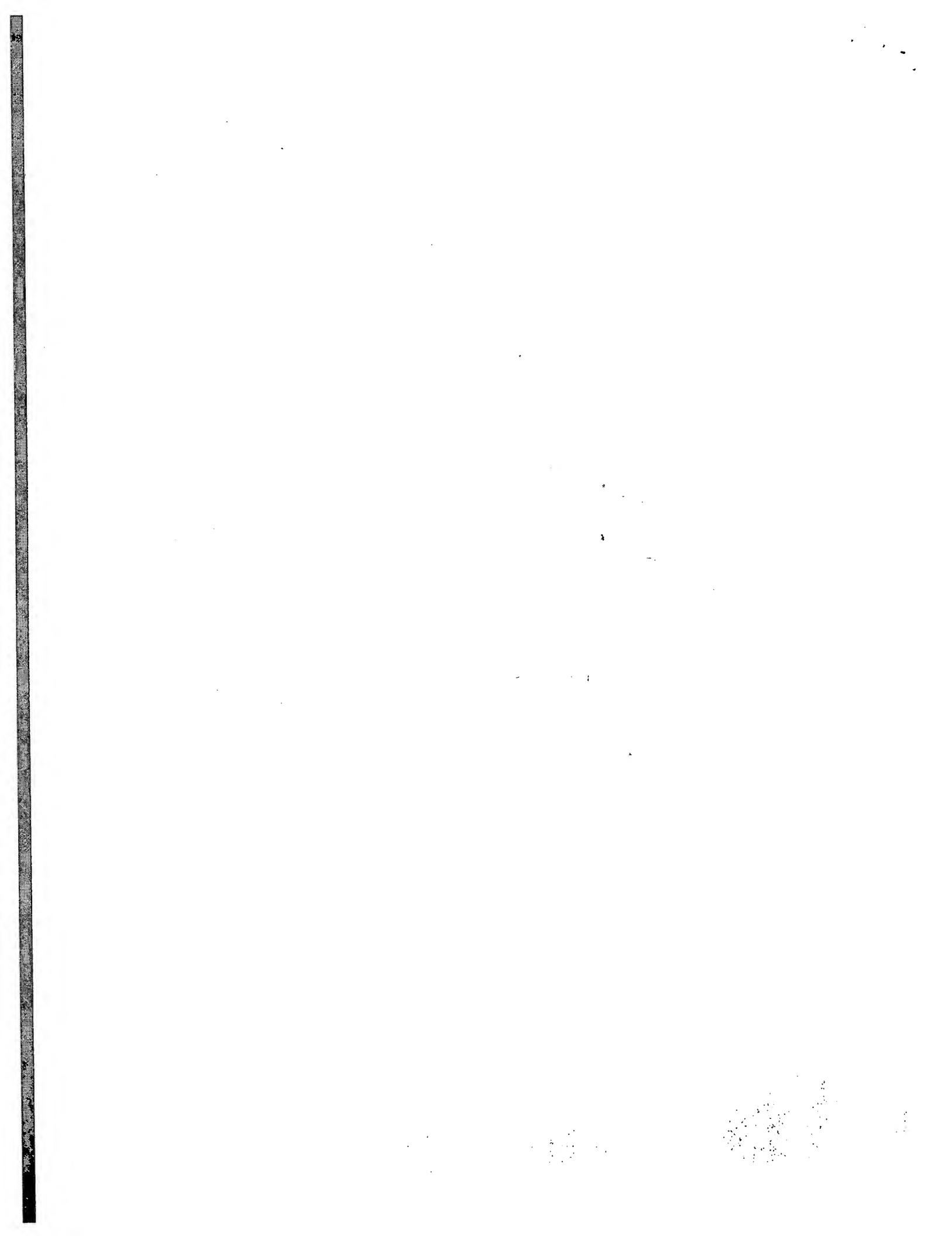
SOLUTION: This concrete admixture comprises a copolymer having a mol.wt. of 8,000–1,000,000(converted into polyethylene glycol) and produced by copolymerizing 0.1–80 mol.% of a monomer of formula I [X is a group of formula II, III, IV or V; R1 and R2 are each H or methyl; R3 and R4 are each a 2–4C alkylene; M1–M4 are each H, an alkali(ne earth) metal, (alkyl)ammonium or a substituted ammonium] with 0.1–50 mol.% of a polyalkylene glycol monoester monomer of formula VI [R5 and R6 are each R1; (m) is 0–2; AO is a 2–3C oxyalkylene; (n) is 2–300; X is H or a 1–3C alkyl] and 0.1–98 mol.% of an acrylic acid-based monomer and/or an unsaturated dicarboxylic acid-based monomer of formula VII [R7 and R8 are each R1; M5 and M6 are each M1; (m2) is 0–2].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79811

(43) 公開日 平成11年(1999)3月23日

(51) Int. Cl.⁶
C04B 24/26

識別記号 庁内整理番号

F I
C04B 24/26

技術表示箇所
A
E
F

C08F212/14
220/06

C08F212/14
220/06

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-238169

(22) 出願日 平成9年(1997)9月3日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 浜田 大輔
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72) 発明者 佐藤 治之
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(72) 発明者 光野 良直
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
(74) 代理人 弁理士 古谷 鑑 (外3名)
最終頁に続く

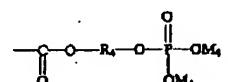
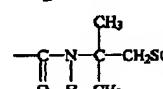
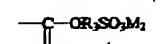
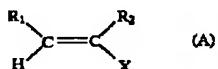
(54) 【発明の名称】コンクリート混和剤

(57) 【要約】

【課題】特にコンクリートの粘性低減化に優れた効果を発現するコンクリート混和剤の提供。

【解決手段】下記の一般式(A)で表される単量体(a)と、ポリアルキレングリコールモノエスチル系単量体(b)と、アクリル酸系単量体若しくは不飽和ジカルボン酸系単量体又はこれらの塩からなる単量体(c)とを、反応単位として単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%及び単量体(c)0.1~98モル% (但し、(a)、(b)及び(c)の合計は100モル%である) の比率で重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

【化1】



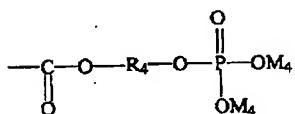
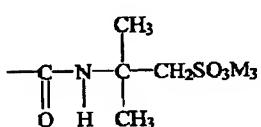
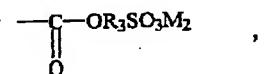
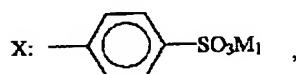
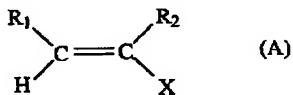
(式中、R₁、R₂ : 水素又はメチル基
R₃、R₄ : 炭素数2~4のアルキレン基
M₁、M₂、M₃、M₄ : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(A)で表される単量体(a)と、下記の一般式(B)で表される1種以上の単量体(b)と、及び下記の一般式(C)で表される1種以上の単量体(c)とを、反応単位として単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%及び単量体(c)0.1~98モル%(但し、(a)、(b)及び(c)の合計は100モル%である)の比率で重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

【化1】



(式中、

 R_1, R_2 : 水素又はメチル基 R_3 : 炭素数2~4のアルキレン基 R_4 : 炭素数2~4のアルキレン基 M_1, M_2, M_3, M_4 : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

を表す。)

【化2】



(式中、

 R_5, R_6 : 水素又はメチル基 m_1 : 0~2の整数 AO : 炭素数2~3のオキシアルキレン基 n : 2~300の数 X : 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【化3】



(式中、

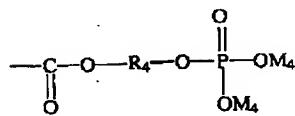
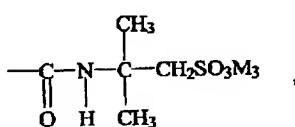
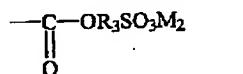
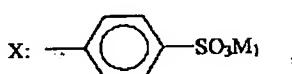
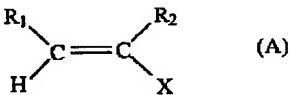
 $R_7 \sim R_9$: 水素、メチル基又は $(\text{CH}_2)_{m_2}\text{COOM}_6$ M_6, M_8 : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基 m_2 : 0~2の整数

10 を表す。)

【請求項2】 反応単位が、単量体(a)5~60モル%、単量体(b)0.1~40モル%及び単量体(c)10~90モル%(但し、(a)、(b)及び(c)の合計は100モル%である)である、請求項1のコンクリート混和剤。

【請求項3】 下記の一般式(A)で表される単量体(a)と、下記の一般式(B)で表される1種以上の単量体(b)と、下記の一般式(C)で表される1種以上の単量体(c)と、及び下記の一般式(D)で表される1種以上の単量体(d)とを、反応単位として単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%、単量体(c)0.1~98モル%及び単量体(d)0.1~98モル%(但し、(a)、(b)、(c)及び(d)の合計は100モル%である)重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤。

【化4】



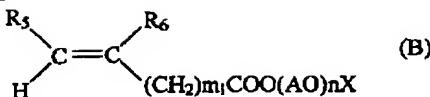
(式中、

 R_1, R_2 : 水素又はメチル基 R_3 : 炭素数2~4のアルキレン基 R_4 : 炭素数2~4のアルキレン基 M_1, M_2, M_3, M_4 : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

50. アルキルアンモニウム基

を表す。)

【化5】



(式中、

R_5, R_6 : 水素又はメチル基

m_1 : 0 ~ 2 の整数

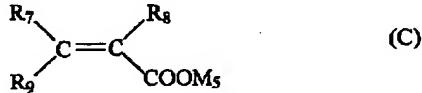
A_0 : 炭素数 2 ~ 3 のオキシアルキレン基

n : 2 ~ 300 の数

X : 水素又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基

を表す。)

【化6】



(式中、

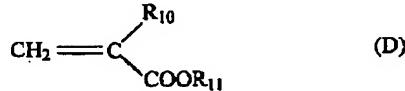
$R_7 \sim R_9$: 水素、メチル基又は $(CH_2)_m COOM_6$

M_5, M_6 : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m_2 : 0 ~ 2 の整数

を表す。)

【化7】



(式中

R_{10} : 水素又はメチル基

R_{11} : 炭素数 1 ~ 18 のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数 2 ~ 6 のヒドロキシアルキル基
を表す。)

【請求項4】 反応単位が、単量体(a) 5 ~ 60モル%、
単量体(b) 0.1 ~ 40モル%、単量体(c) 10 ~ 90モル% 及び
単量体(d) 30 ~ 98モル% (但し、(a)、(b)、(c) 及び(d)
の合計は100モル%である) である、請求項3のコンク
リート混和剤。

【請求項5】 一般式(B)において n が 110 ~ 300 の数で
ある、請求項1から4の何れか1のコンクリート混
和剤。

【請求項6】 さらに高性能減水剤を含有することを特
徴とする、請求項1から5の何れか1のコンクリート混
和剤。

【請求項7】 水/セメント配合比率が 25 ~ 35% のコン
クリートに使用されることを特徴とする、請求項1から
6の何れか1のコンクリート混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コンクリート混
和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタ

ル、及びコンクリート等の水硬性組成物に対する流動性付与、流動性の保持、及び特にコンクリートの粘性低減化に優れた効果を発現するコンクリート混和剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 コンクリート混和剤の中で、流動性付与効果の大きい高性能減水剤と呼ばれているものがある。その代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(ナフタレン系)、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩(メラミン系)、ポリカルボン酸塩(ポリカルボン酸系)等がある。

【0003】 これらの高性能減水剤はそれぞれ優れた機能もある反面、問題点も有している。例えば、ナフタレン系やメラミン系は硬化特性に優れるものの、流動保持性(スランプロス)に問題点を有している。一方、ポリカルボン酸系は硬化遅延が大きいという問題点を抱えていたが、近年、優れた流動性を発現するポリカルボン酸系のコンクリート混和剤の開発により、低添加量で良好な流動性を得ることが可能となり、硬化遅延の問題が改善されつつある。

例え、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物類等の水溶性ビニル共重合体が挙げられる(特開昭58-74552号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、特開昭62-70252号公報、特開昭62-119147号公報、特開平3-75252号公報、特開昭59-16263号公報等参照)。これらのビニル共重合体系コンクリート混和剤の流動性保持に対する効果は不十分であったが、本発明者らは先に、高鎖長のオキシアルキレン基と特定の単量体を含むビニル共重合体からなる混和剤が、極めて良好な流動性と流動保持性を示すことを見出している(特開平7-223852)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、多粉体(セメント)処方による高強度コンクリート、超高強度コンクリートの需要拡大に伴い、コンクリートの粘性増大による作業性の悪化が新たに問題化している。即ち上記のような、ポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体の共重合物や、高鎖長のオキシアルキレン基と特定の単量体を含むビニル共重合体からなるコンクリート混和剤は、いずれも高強度領域において高い粘性を示し、作業性の改善が必要となっている。

【0005】 またポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又は不飽和ジカルボン酸系単量体に加え、アニオン基を有するモノマーを更に共重合したビニル重合体も開発されている(特開平4-209613号公報、特開平4-209737号公報、特開平5-32338号公報、特開平5-170501号公報、特開平5-213653号公報、特開平6-206750号公報等参照)。しかしな

がら、これらによるアニオン性モノマーは他のモノマー類との共重合性が悪く、粘性低減効果は得られるに至っていない。

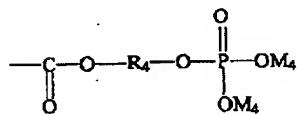
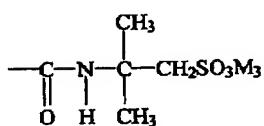
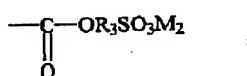
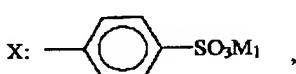
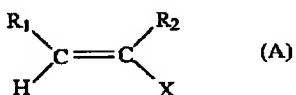
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、コンクリートの粘性が増大する原因をセメント粒子同士の凝集であると判断し、その凝集を抑制することによって粘性を低減させるべく、セメント粒子の分散安定性の面から鋭意研究を行った。即ち本発明者らは、コンクリート中のセメント粒子分散系における分散安定性の面から分子設計を行い、高鎖長のオキシアルキレン基と特定の単量体を含むビニル共重合体が極めて良好なコンクリート粘性低減効果を示し、従来よりも遙かに作業性を改善することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。また高鎖長のオキシアルキレン基を用いることで、粘性低減効果に加え、優れた流動性保持をも達成することができた。

【0007】即ち本発明は、下記の一般式(A)で表される単量体(a)と、下記の一般式(B)で表される1種以上の単量体(b)と、及び下記の一般式(C)で表される1種以上の単量体(c)とを、反応単位として単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%及び単量体(c)0.1~98モル%（但し、(a)、(b)及び(c)の合計は100モル%である）の比率で重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤を提供するものである。

【0008】

【化8】



【0009】(式中、

R_1, R_2 : 水素又はメチル基

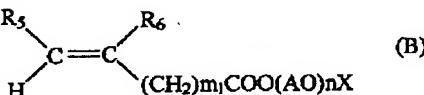
R_3 : 炭素数2~4のアルキレン基

R_4 : 炭素数2~4のアルキレン基

M_1, M_2, M_3, M_4 : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基
を表す。)

【0010】

【化9】



10 【0011】(式中、

R_5, R_6 : 水素又はメチル基

m_1 : 0~2の整数

A_0 : 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n : 2~300の数

X : 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【0012】

【化10】



【0013】(式中、

$R_7 \sim R_9$: 水素、メチル基又は $(\text{CH}_2)_m_2\text{COOM}_6$

M_5, M_6 : 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m_2 : 0~2の整数

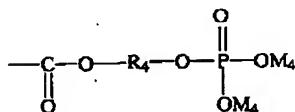
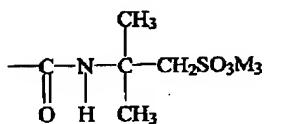
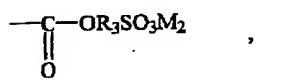
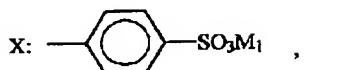
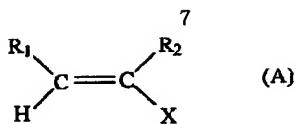
を表す。)

また本発明は、下記の一般式(A)で表される単量体(a)

30 と、下記の一般式(B)で表される1種以上の単量体(b)と、下記の一般式(C)で表される1種以上の単量体(c)と、及び下記の一般式(D)で表される1種以上の単量体(d)とを、反応単位として単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%、単量体(c)0.1~98モル%及び単量体(d)0.1~98モル%（但し、(a)、(b)、(c)及び(d)の合計は100モル%である）重合して得られる共重合体を必須成分とするコンクリート混和剤をも提供するものである。

【0014】

【化11】



【0015】(式中、

R₁, R₂: 水素又はメチル基

R₃: 炭素数2~4のアルキレン基

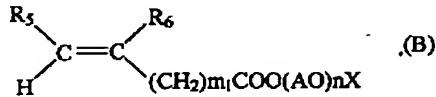
R₄: 炭素数2~4のアルキレン基

M₁, M₂, M₃, M₄: 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

を表す。)

【0016】

【化12】



【0017】(式中、

R₅, R₆: 水素又はメチル基

m: 0~2の整数

AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基

n: 2~300の数

X: 水素又は炭素数1~3のアルキル基
を表す。)

【0018】

【化13】



【0019】(式中、

R₇~R₉: 水素、メチル基又は(CH₂)_mCOOM₅

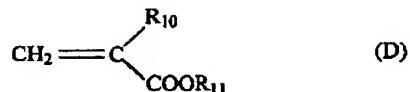
M₅, M₆: 水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基

m: 0~2の整数

を表す。)

【0020】

【化14】



【0021】(式中

R₁₀: 水素又はメチル基

R₁₁: 炭素数1~18のアルキル基若しくはアルケニル基、又は炭素数2~6のヒドロキシアルキル基
を表す。)

本発明のコンクリート混和剤をコンクリートに使用すれば、コンクリートの粘性低減に極めて優れる。これは、従来の高鎖長のオキシアルキレン基による立体的反発に加え、静電的反発が加わることで、セメント粒子の凝集を妨げ、これによってコンクリートの粘性を低下させているものと考察される。より具体的には、単量体(b)の高鎖長のオキシアルキレン基と特定の単量体(a)が、セメント粒子の分散性を安定化しているものと考えられる。本発明のコンクリート混和剤は、水/C=20~60%、好ましくは25~35%の多粉体系コンクリートに特に有用である。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のコンクリート混和剤を構成する共重合体において、一般式(A)で表される単量体(a)としては、ステレンスルホン酸又はこれのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩；スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホブチルメタクリレート、スルホエチルアクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホブチルアクリレート等のスルホアルキル(C1~C4)(メタ)アクリレート、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩；2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はこれのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩；ヒドロキシエチルメタクリレートモノリン酸エステル、ヒドロキシプロピルメタクリレートモノリン酸エステル、ヒドロキシブチルメタクリレートモノリン酸エステル等のヒドロキシアルキル(C1~C4)(メタ)アクリレートモノリン酸エステル又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩等が使用される。好ましくは、ステレンスルホン酸若しくはスルホアルキル(C1~C4)(メタ)アクリレート又はこれらの塩である。また塩としてはアルカリ金属塩が好ましい。

【0023】また一般式(B)で表される単量体(b)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレン

リコール、プロポキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレンポリブレンジグリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物とのエステル化物や、アクリル酸、メタクリル酸又は脂肪酸の脱水素(酸化)反応物へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物を用いることができる。好ましくは、片末端低級アルキル(C1~C3)ポリエチレングリコールとアクリル酸、メタクリル酸のエステル化物である。ポリアルキレングリコールの付加モル数は2~300であり、好ましくは110~300であり、さらに好ましくは110~200である。エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加などのいずれでも用いることができる。ポリアルキレングリコールの付加モル数が2未満であるとスランプ保持性が低下する傾向があり、また300を越えると重合性及び分散性が共に低下する傾向が強くなる。

【0024】また、一般式(C)で表される単量体(c)としては、アクリル酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩を使用することができる。また、不飽和ジカルボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトロン酸、フマル酸、又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、置換アミン塩が使用される。好ましくはアクリル酸系単量体であり、さらに好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

【0025】本発明における共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)及び単量体(c)の反応単位は、単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%及び単量体(c)0.1~98モル%(但し、(a)、(b)及び(c)の合計は100モル%である)の範囲がコンクリート粘性の低減に優れ、特に、単量体(a)5~60モル%、単量体(b)0.1~40モル%及び単量体(c)10~90モル%(但し、(a)、(b)及び(c)の合計は100モル%である)の範囲においては、著しい粘性低減効果を発揮する。

【0026】また、本発明のコンクリート混和剤を構成する共重合体は、一般式(D)で表される単量体(d)を含有してもよい。単量体(d)としては、炭素数1~18の直鎖もしくは分岐鎖アルキル(メタ)アクリル酸エステル、炭素数1~18の直鎖もしくは分岐鎖アルケニル(メタ)アクリル酸エステル、炭素数2~6のヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを用いることができる。ここで、一般式(D)中のR₁₁としては、炭素数1~4のアルキル及びヒドロキシアルキルが、得られる重合体の水への溶解性が良い点で特に好ましいが、直鎖、分岐鎖の形態については特に限定されるものではない。単量体(d)の添加により、流動保持率の向上が図られる。

【0027】単量体(d)を含有する場合、本発明における

共重合体を構成する単量体(a)、単量体(b)、単量体(c)及び単量体(d)の反応単位は、単量体(a)0.1~80モル%、単量体(b)0.1~50モル%、単量体(c)0.1~98モル%及び単量体(d)0.1~98モル%(但し、(a)、(b)、(c)及び(d)の合計は100モル%である)の範囲が粘性低減効果及びスランプ保持性に優れる。特に、単量体(a)5~60モル%、単量体(b)0.1~40モル%、単量体(c)10~90モル%及び単量体(d)30~98モル%(但し、(a)、(b)、(c)及び(d)の合計は100モル%である)の範囲が、粘性低減効果に極めて優れ、しかもスランプ保持性にも優れる。

【0028】本発明における共重合体は公知の製造方法で製造することができる。例えば、特開昭59-162463号公報、特開昭62-119147号公報、特開昭62-78137号公報、特開昭62-70250号公報などに記載された溶媒重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記単量体(a)、(b)及び(c)又は(a)、(b)、(c)及び(d)を上記の如き割合で組み合わせて重合させることによって製造可能である。

【0029】溶媒重合法において使用される溶媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取り扱いと反応設備から考慮すると、水及びメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが好ましい。

【0030】水系の重合開始剤としては、過硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩あるいは過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロラジハイドレート等の水溶性アゾ化合物が使用される。水系以外の溶剤を用いる溶媒重合にはベンツイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド、アソビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物などが用いられる。

【0031】また、重合開始剤と併用して、亜硫酸水素ナトリウム、アミン化合物などの促進剤を使用することもできる。更に、分子量調整をする際に、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、1-メルカプトグリセリン、メルカプトコハク酸、アルキルメルカプタン等の連鎖移動剤を併用することもできる。

【0032】本発明における共重合体の重量平均分子量(ゲルペーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算)は、8,000~1,000,000の範囲が良く、10,000~300,000がより好ましい。分子量が大きすぎると流動付与性が低下する傾向があり、また小さすぎると流動保持性が低下する傾向を示す。

【0033】更に本発明のコンクリート混和剤には、高性能減水剤を含有すること也可能である。高性能減水剤を含有することにより、広い配合(W/C)範囲において

て、低い粘性、高い初期流動性、高い流動保持性を得ることが可能となる。

【0034】こうした高性能減水剤の一例を示せば、ナフタレン系（例えばマイティ150：花王（株）製）、メラミン系（例えばマイティ150V-2：花王（株）製）、アミノスルホン酸系（例えばパリックFP：藤沢化学（株）製）、ポリカルボン酸系（例えばマイティ2000WHZ：花王（株）製）等が挙げられる。これら公知の高性能減水剤の中で、特に特開平7-223852号公報に示される炭素数2～3のオキシアルキレン基110～300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系重合体の共重合物系を含有するものは、粘性低減効果に優れ、好ましい。

【0035】本発明のコンクリート混和剤と高性能減水剤との配合比率は、重量比で本発明における共重合体／高性能減水剤=1～99／99～1（合計を100重量%とする）の範囲が粘性低減効果に優れる点で好ましく、10～90／90～10（合計を100重量%とする）の範囲が更に粘性低減効果に優れ、好ましい。

【0036】本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量は、セメントに対して固形分で0.02～1.0重量%が好ましく、0.05～0.5重量%が更に好ましい。

【0037】尚、本発明のコンクリート混和剤は、さらに公知の添加剤（材）と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。また、増粘剤を併用することにより、材料分離性の小さな粘性の高いコンクリートを製造することもできる。

【0038】更に、本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリートなどに添加するものであり、その内容について限定されるものではない。

【0039】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下の例における「%」は「重量%」である。また、実施例中に示す共重合体の重量平均分子量はゲルパークミネーションクロマトグラフィー法／ポリエチレングリコール換算により、求めたものである。

【0040】本発明における共重合体に使用した単量体(b)の内容と記号を以下に示す。但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表し、付加モル数は平均付加モル数を表す。

【0041】B-1：メタノールEO・メタクリル酸エステル（EO付加モル数130）

B-2：メタノールEO・メタクリル酸エステル（EO付加モル数185）

B-3：メタノールEO・アクリル酸エステル（EO付加モル

数250）

B-4：メタノールPO/EOランダム付加物・メタクリル酸エステル（EO付加モル数125、PO付加モル数15）

B-5：メタノールEO・メタクリル酸エステル（EO付加モル数23）

B-6：メタノールEO・メタクリル酸エステル（EO付加モル数85）

B-7：メタノールEO・メタクリル酸エステル（EO付加モル数350）

10 以下に共重合体の製造例を示す。

【0042】製造例-1（混和剤の記号C-1）

攪拌機付き反応容器に水21.5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。B-1を0.1モルとスルホエチルメタクリレートナトリウム塩0.5モル、メタクリル酸0.4モル、2-メルカプトエタノール0.06モルと水40モルを混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モルを、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成した。熟成後95℃に昇温してから35%過酸化水素0.12モルを30分かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.35モルにて中和し、分子量105,000の共重合体を得た。

【0043】製造例-2（混和剤の記号C-2）

攪拌機付き反応容器に水50モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。B-2を0.1モルとスチレンスルホン酸ナトリウム塩0.4モル及びアクリル酸0.5モルを水30モルに混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.07モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成した。熟成後95℃に昇温してから35%過酸化水素0.15モルを30分かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.25モルにて中和し、分子量36,000の共重合体を得た。

【0044】製造例-3（混和剤の記号C-3）

攪拌機付き反応容器に水100モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。B-3を0.2モルと2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.3モル及びメタクリル酸0.5モルを水117.5モルに混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.06モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成した。熟成後95℃に昇温してから35%過酸化水素0.12モルを30分かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.65モルにて中和し、分子量65,000の共重合体を得た。

【0045】製造例-4 (混合剤の記号C-4)

攪拌機付き反応容器に水20モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-4を0.05モルとスチレンスルホン酸ナトリウム塩0.2モル及びアクリル酸0.75モルを水16モルに混合溶解したものと、10%2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド水溶液0.01モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.08モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.16モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.38モルにて中和し、分子量128,000の共重合体を得た。

【0046】製造例-5 (混合剤の記号C-5)

攪拌機付き反応容器に水29モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-1を0.1モルとスルホエチルメタクリレートナトリウム塩0.3モル、アクリル酸0.2モル、及びアクリル酸メチル0.4モルを水30モルに混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.04モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.08モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に20%水酸化ナトリウム0.46モルにて中和し、分子量82,000の共重合体を得た。

【0047】製造例-6 (混合剤の記号C-6)

攪拌機付き反応容器に水28モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-1を0.1モルとヒドロキシエチルメタクリレートモノリン酸エステル0.25モル、メタクリル酸0.2モル、及びアクリル酸ヒドロキシエチル0.45モルを水32モルに混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20%メルカプトコハク酸水溶液0.04モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.49モルにて中和し、分子量56,000の共重合体を得た。

【0048】製造例-7 (混合剤の記号C-7)

攪拌機付き反応容器に水17モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-5を0.1モルとスルホエチルメタクリレートナトリウム塩0.5モル、メタクリル酸0.4モル、及び2-メルカプトエタノール0.05モルを水5モルに混合溶解した水溶液と、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルの両者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.005モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35

%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.30モルにて中和し、分子量25,000の共重合体を得た。

【0049】製造例-8 (混合剤の記号C-8)

攪拌機付き反応容器に水23モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-6を0.1モルとスチレンスルホン酸ナトリウム塩0.4モル、及びアクリル酸0.5モルを水20モルに混合溶解した水溶液と、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.07モルの三者の両者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.14モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.25モルにて中和し、分子量46,000の共重合体を得た。

【0050】製造例-9 (混合剤の記号C-9)

攪拌機付き反応容器に水22モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-5を0.2モルとメタクリル酸0.8モルを混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.05モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.6モルにて中和し、分子量23,000の共重合体を得た。

【0051】製造例-10 (混合剤の記号C-10)

攪拌機付き反応容器に水70モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-6を0.2モルとメタクリル酸0.5モル及びアクリル酸メチル0.3モルを混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.08モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。

40 熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.15モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.6モルにて中和し、分子量52,000の共重合体を得た。

【0052】製造例-11 (混合剤の記号C-11)

攪拌機付き反応容器に水70モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-2を0.2モルとメタクリル酸0.8モルを混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.05モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.1モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。

50 熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.15モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.6モルにて中和し、分子量52,000の共重合体を得た。

15

ニウム水溶液0.02モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.2モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.07モルにて中和し、分子量78,000の共重合体を得た。

【0053】製造例-12 (混和剤の記号C-12)

攪拌機付き反応容器に水131モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75°Cまで昇温した。B-7を0.1モルとメタクリル酸0.4モルを混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液0.03モル、及び20%2-メルカプトエタノール水溶液0.05モルの三者を、それぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.01モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(75°C)で熟成した。熟成後95°Cに昇温してから35%過酸化水素0.1モルを30分かけて滴下し、2時間同温度(95°C)で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム0.3モルにて中和し、分子量168,000の共重合体を得た。

【0054】比較品として示した重合物の他に、実施例に使用した比較混和剤の内容と記号を以下に示す。

混和剤の記号NS:ナフタレン系混和剤(マイティ150:花王(株)製)

混和剤の記号MS:メラミン系混和剤(マイティ150V-2:花王(株)製)

本発明のコンクリート混和剤と比較混和剤のコンクリート評価方法を以下に示す。

【0055】[コンクリート混和剤としての評価]コンクリートの配合条件を表1に示す。

【0056】

【表1】

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
		W	C	S	G
30	38.2	163	543	639	1026
使用材料					
W:水道水					
C:秩父小野田、住友、アサノ社製 (三社混合)普通ボルトランドセメント 比重3.18					
S:千葉県君津産砂 比重2.63					
G:高知県鳥形山産石灰砕石 比重2.72					
s/a:砂/砂+砂利(容積率)					

10

20

30

16

【0057】コンクリートの製造は、表1に示すコンクリート配合により、材料と混和剤を傾胴ミキサーで25rpm×3分間混練して調製した。なお添加量は、セメントに対する固形分換算で示す。図1に示すVロート試験器により、コンクリートの流下時間を測定し、コンクリート粘性の指標とした。また、初期フロー値が60±5cmになるように本発明品及び比較混和剤の添加量を調整した。粘性の評価基準は下記の通りである。

【0058】

- ◎ 流下時間10秒以下
- 流下時間10~15秒
- △ 流下時間15~20秒
- ×
- × 流下時間20秒以上

また、同時に流动性の保持率についても測定した。

【0059】流动性保持率は、「流動保持率=90分後のフロー値/初期フロー値」により計算した。以上の評価結果を表2に示す。なおフロー値とは、JIS A1101法によりスランプを測定し、その時のスランプの広がり(真上から見たときの直径)を意味している。また、表2において用いられた混和剤Aとは、特開平7-223852号公報に示される、炭素数2~3のオキシアルキレン基110~300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系単量体の共重合物のうち、前者として上記B-1を、後者としてアクリル酸を用い、重合組成がB-1/アクリル酸=15モル%/85モル%のものを示す。

【0060】

【表2】

W/C (%)	区分	混和剤記号	添加量 (%)	初期フローエネルギー [†] (mm)	流動保持率 (%)	粘性評価
30	本発明品	C-1	0.28	585	83	◎
		C-2	0.30	600	84	◎
		C-3	0.27	605	83	○
		C-4	0.28	590	80	◎
		C-5	0.31	610	92	◎
		C-6	0.33	580	90	○
		C-7	0.33	575	74	○
		C-8	0.29	590	78	○
		C-1/混和剤A =70/30	0.27	610	88	○
	比較品	C-9	0.33	600	52	△
		C-10	0.30	615	54	×
		C-11	0.25	605	72	△
		C-12	0.56	600	41	×
		NS	0.81	580	21	△
		MS	0.96	575	23	×

【0061】

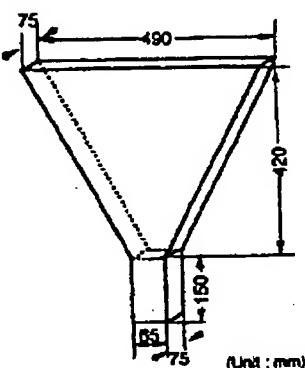
【発明の評価】表2で明らかなように、本発明によるコンクリート混和剤を用いて調製したコンクリートは、調製後のコンクリートの流下時間が極めて短く、多粉体处方におけるコンクリートの低粘性化を実現する。また同

時に流動保持性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコンクリート混和剤の評価に用いたVロート試験器の斜視図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 F 220/10
220/28
220/38
220/54

// C 0 4 B 103:32

識別記号

F I

C 0 8 F 220/10
220/28
220/38
220/54

(72) 発明者 浮穴 俊直

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 美納 晴也

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 柴田 賢吾

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内